

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/000019 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A01N 37/52**, 35/04, 43/653, 43/56 // (A01N 37/52, 35:04, 43:653, 43:56)

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**, 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/005949**

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Juni 2003 (06.06.2003)

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]**; Von-Gagern-Str. 2, 64646 Heppenheim (DE). **STIERL, Reinhard [DE/DE]**; Jahnstr. 8, 67251 Freinsheim (DE). **SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]**; Luftschifftring 22c, 68782 Brühl (DE). **STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]**; Donnersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (DE). **SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]**; Traminerweg 2, 67161 Gönnheim (DE). **SCHERER, Maria [DE/DE]**; Hermann-Jürgens-Strasse 30, 76829

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

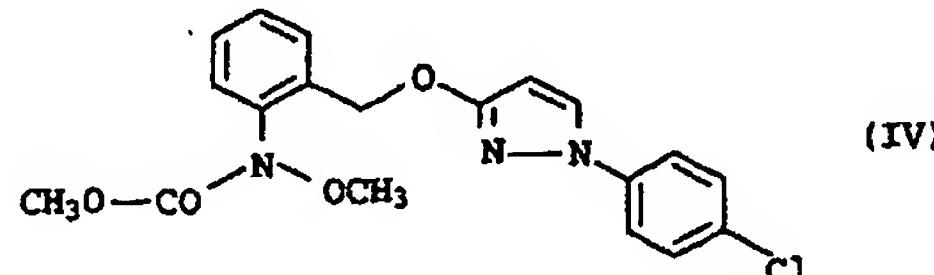
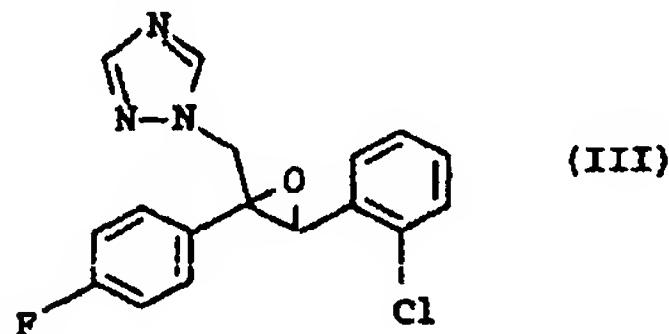
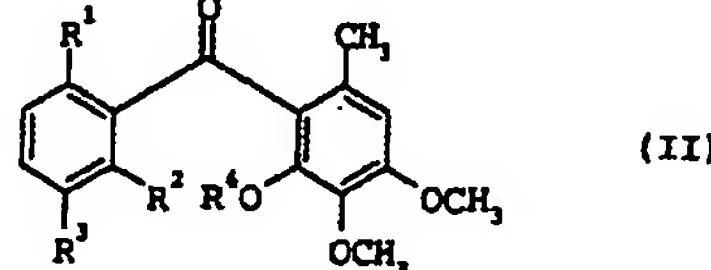
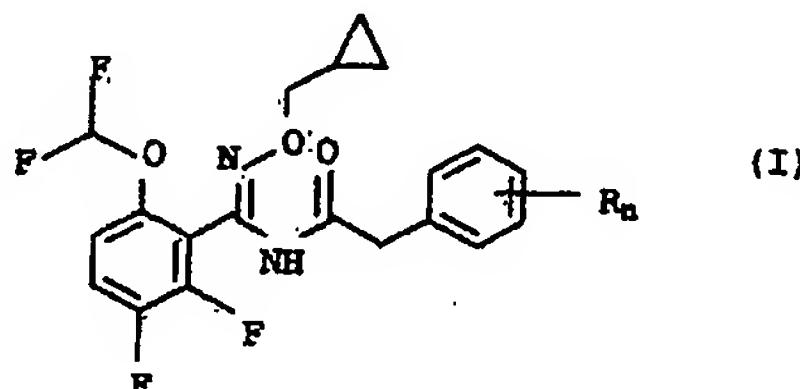
(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
102 27 656.0 20. Juni 2002 (20.06.2002) DE

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON BENZAMIDOXIME DERIVATIVES, BENZOPHENONES AND ON AN AZOLE

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON BENZAMIDOXIM-DERIVATEN, BENZOPHENONEN UND EINEM AZOL

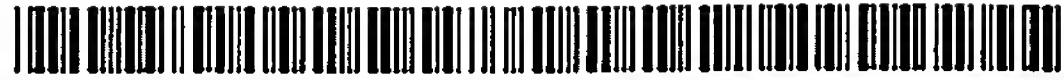


**WO 2004/000019 A1**

(57) Abstract: The invention relates to fungicidal mixtures containing, as active constituents: (1) a benzamidoxime derivative of formula (I), whereby the substituent and the index can have the following meanings: R represents hydrogen, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl halide, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> halogenalkoxy; n represents 1, 2 or 3; (2) a benzophenone of formula (II), in which R<sup>1</sup> represents chlorine, methyl, methoxy, acetoxy, pivaloyloxy or hydroxy; R<sup>2</sup> represents chlorine or methyl; R<sup>3</sup> represents hydrogen, halogen or methyl; and R<sup>4</sup> represents C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl or benzyl, whereby the phenyl portion of the benzyl radical can carry a halogen or methyl substituent, and; (3) epiconazole or formula (III) and, optionally; (4) pyraclostrobin of formula (IV). The inventive fungicidal mixtures contain the aforementioned constituents in synergistically effective amounts.

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten (1) ein Benzamidoxim-Derivat der Formel (I) wobei der Substituent und der Index die folgenden Bedeutungen haben kann: R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy n 1, 2 oder 3, und (2) ein Benzophenone der Formel (II), in der R<sup>1</sup> für Chlor, Methyl, Methoxy, Acetoxy, Pivaloyloxy oder Hydroxy; R<sup>2</sup> für Chlor oder Methyl; R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Halogen oder Methyl; und R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*



Landau-Godramstein (DE). HADEN, Egon [DE/DE]; Römerstr. 1, 67259 Kleinniedesheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Fungizide Mischungen auf der Basis von Benzamidoxim-Derivaten,  
Benzophenonen und einem Azol

## 5 Beschreibung

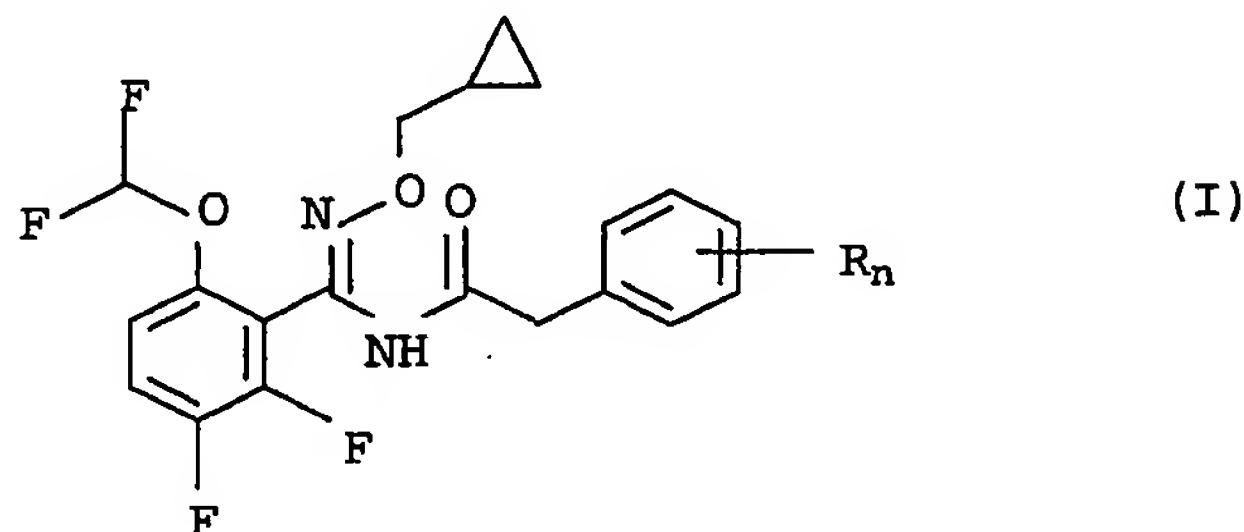
Die vorliegende Erfindung betrifft

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

10

(1) ein Benzamidoxim-Derivat der Formel I

15



20

wobei der Substituent und der Index die folgenden Bedeutungen ha-  
ben kann:

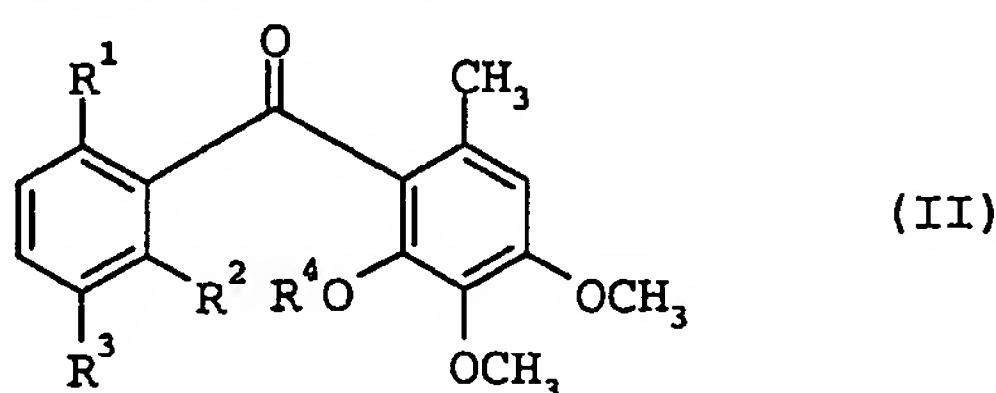
25 R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy

n 1, 2 oder 3,

30 und

(2) ein Benzophenone der Formel II,

35



in der

40

R<sup>1</sup> für Chlor, Methyl, Methoxy, Acetoxy, Pivaloyloxy oder Hy-  
droxy;

45

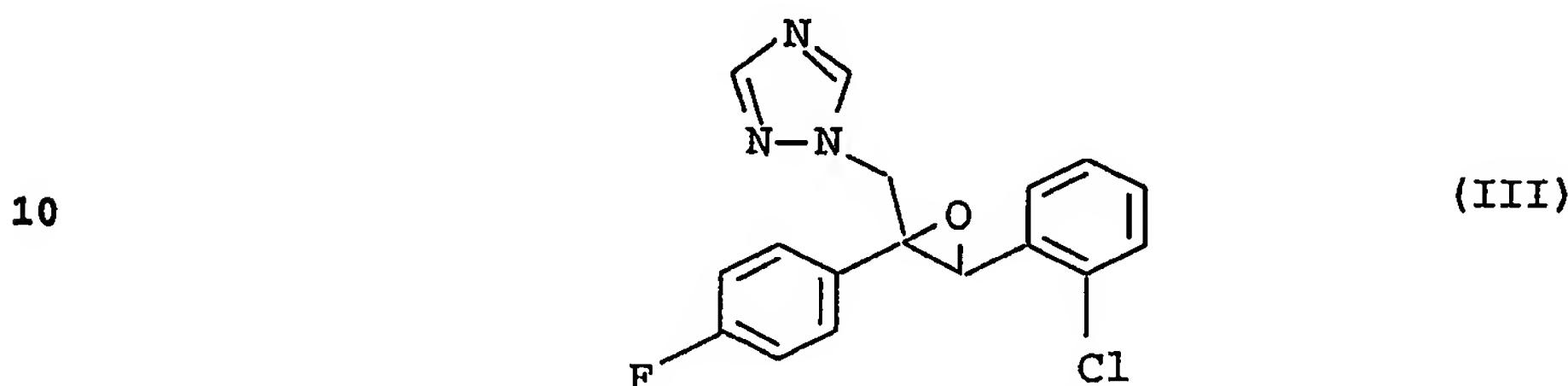
R<sup>2</sup> für Chlor oder Methyl;

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Halogen oder Methyl; und

2

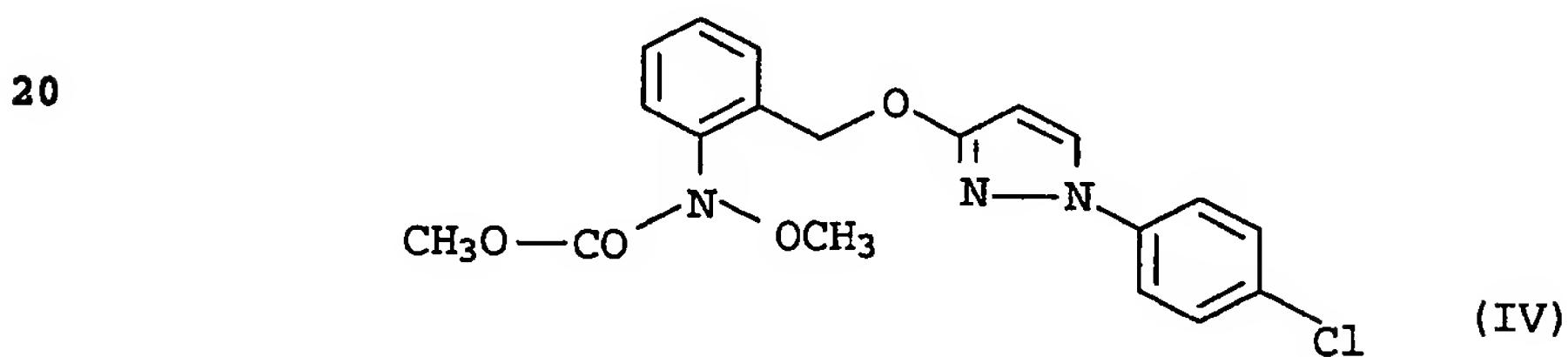
R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Benzyl stehen, wobei der Phenylteil des Benzylrestes einen Halogen oder Methylsubstituenten tragen kann, und

5 (3) Epoxiconazole der Formel III



15 und ggf.

(4) Pyraclostrobin der Formel IV



25

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I, II, III und ggf. IV 30 und die Verwendung der Verbindungen I, II, III und ggf. IV zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Aus der EP-A-1017670 sind Benzamidoxim-Derivate der Formel I be- 35 kannt.

Aus den EP-B 531,837, EP-A 645,091 und WO 97/06678 sind fungizide Mischungen bekannt, die als eine Wirkstoffkomponente ein Azol enthalten.

40

Die Verbindungen der Formel II, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind aus der Literatur bekannt (EP-A 727 141; EP-A 897 904; EP-A 899 255; EP-A 967 196).

45 Mischungen von Benzophenonen der Formel II mit anderen fungiziden Wirkstoffen sind aus EP-A 1 023 834 bekannt.

## 3

Das Epoxiconazol der Formel III, dessen Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist an sich aus der EP-A 196038 bekannt.

Pyraclostrobin der Formel IV ist aus der EP-A 0 804 421 bekannt.

5

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere für bestimmte Indikationen zur Verfügung zu stellen.

10 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit einer Mischung gelöst wird, welche als Wirkstoffe Benzamidoxim-Derivate der eingangs definierten Formel I und als weitere fungizid wirksame Komponenten einen fungiziden Wirkstoff aus der Klasse der Benzophenone, Azole und ggf. Stobilurine enthält.

15

Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten Mehltaupilzen in Getreide, Gemüse und Reben besonders geeignet.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Jod und insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder 25 verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind Alkyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl.

Halogenalkyl steht für eine wie oben definierte Alkylgruppe, die 30 mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, teilweise oder vollständig halogeniert ist. Vorzugsweise sind 1 bis 3 Halogenatome vorhanden, wobei die Difluormethan/- oder die Trifluormethylgruppe besonders bevorzugt ist.

35 Die obigen Ausführungen zur Alkylgruppe und Halogenalkylgruppe gelten in entsprechender Weise für die Alkyl- und Halogenalkylgruppe in Alkoxy und Halogenalkoxy.

Der Rest R in der Formel I steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom.

40 Die folgenden Verbindungen der Formel II sind als Mischungspartner bevorzugt, wobei die einzelnen Bevorzugungen für sich allein genommen und in Kombination zu lesen sind.

45

## 4

Bevorzugt sind Verbindungen II, in denen R<sup>1</sup> für Chlor, Methoxy, Acetoxy oder Hydroxy steht und insbesondere bevorzugt sind Verbindungen, in denen R<sup>1</sup> Methoxy, Acetoxy oder Hydroxy bedeutet. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen R<sup>1</sup> Methoxy-  
5 bedeutet.

Erfindungsgemäß sind Mischungen enthaltend Verbindungen II, in denen R<sup>2</sup> Chlor oder Methyl bedeutet. Bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R<sup>2</sup> Methyl bedeutet.

10

Außerdem sind Verbindungen II bevorzugt, in denen R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom und insbesondere bevorzugt für Wasserstoff, Chlor oder Brom steht.

15 Daneben sind Verbindungen II bevorzugt, in denen R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Benzyl stehen, wobei der Phenylteil des Benzylrestes einen Halogen oder Methylsubstituenten tragen kann. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in der R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und vorzugsweise Methyl steht.

20

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in der die Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> Methoxy, Acetoxy oder Hydroxy;

R<sup>2</sup> Methyl;

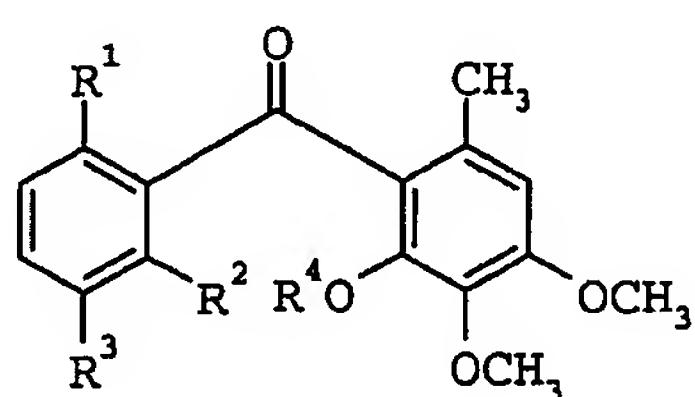
25 R<sup>3</sup> Wasserstoff, Chlor oder Brom; und

R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.

Daneben sind Verbindung der Formel II besonders bevorzugt, in denen die Substituenten die in der folgenden Tabelle 1 gegebenen

30 Bedeutungen haben:

35



II

45

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
II-1	Methoxy	Cl	H	Methyl
II-2	Methoxy	Cl	Methyl	Methyl
II-3	Methoxy	Cl	H	n-Propyl
II-4	Methoxy	Cl	H	n-Butyl
II-5	Methoxy	Cl	H	Benzyl
II-6	Methoxy	Cl	H	2-Fluorobenzyl
II-7	Methoxy	Cl	H	3-Fluorobenzyl
II-8	Methoxy	Cl	H	4-Fluorophenyl

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
II-9	Methoxy	Cl	H	2-Methylphenyl
II-10	Methoxy	Cl	H	3-Methylphenyl
II-11	Methoxy	Cl	H	4-Methylphenyl
II-12	Methoxy	Cl	Br	Methyl
II-13	Methoxy	Cl	Br	n-Propyl
II-14	Methoxy	Cl	Br	n-Butyl
II-15	Methoxy	Cl	Br	Benzyl
II-16	Methoxy	Cl	Br	2-Fluorobenzyl
II-17	Methoxy	Methyl	H	Methyl
II-18	Methoxy	Methyl	Cl	Methyl
II-19	Methoxy	Methyl	H	n-Propyl
II-20	Methoxy	Methyl	H	n-Butyl
II-21	Methoxy	Methyl	H	Benzyl
II-22	Methoxy	Methyl	H	2-Fluorobenzyl
II-23	Methoxy	Methyl	H	3-Fluorobenzyl
II-24	Methoxy	Methyl	H	4-Fluorophenyl
II-25	Methoxy	Methyl	H	2-Methylphenyl
II-26	Methoxy	Methyl	H	3-Methylphenyl
II-27	Methoxy	Methyl	H	4-Methylphenyl
II-28	Methoxy	Methyl	Br	Methyl
II-29	Methoxy	Methyl	Br	n-Propyl
II-30	Methoxy	Methyl	Br	n-Butyl
II-31	Methoxy	Methyl	Br	Benzyl
II-32	Methoxy	Methyl	Br	2-Fluorobenzyl
II-33	Acetoxy	Methyl	H	Methyl
II-34	Acetoxy	Methyl	Cl	Methyl
II-35	Acetoxy	Methyl	Br	Methyl
II-36	Hydroxy	Methyl	H	Methyl
II-37	Hydroxy	Methyl	Cl	Methyl
II-38	Hydroxy	Methyl	Br	Methyl
II-39	Pivaloyloxy	Methyl	H	Methyl
II-40	Pivaloyloxy	Methyl	Cl	Methyl
II-41	Pivaloyloxy	Methyl	Br	Methyl
II-42	Cl	Cl	H	Methyl
II-43	Cl	Cl	H	n-Propyl
II-44	Cl	Cl	H	n-Butyl
II-45	Cl	Cl	H	Benzyl
II-46	Cl	Cl	H	2-Fluorobenzyl
II-47	Cl	Cl	H	3-Fluorobenzyl

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
II-48	Cl	Cl	H	4-Fluorophenyl
II-49	Cl	Cl	H	2-Methylphenyl
II-50	Cl	Cl	H	3-Methylphenyl
II-51	Cl	Cl	H	4-Methylphenyl
II-52	Cl	Cl	Br	Methyl
II-53	Cl	Cl	Br	n-Propyl
II-54	Cl	Cl	Br	n-Butyl
II-55	Cl	Cl	Br	Benzyl
II-56	Cl	Cl	Br	2-Fluorobenzyl
II-57	Methyl	Methyl	H	Methyl
II-58	Methyl	Methyl	H	n-Propyl
II-59	Methyl	Methyl	H	n-Butyl
II-60	Methyl	Methyl	H	Benzyl
II-61	Methyl	Methyl	H	2-Fluorobenzyl
II-62	Methyl	Methyl	H	3-Fluorobenzyl
II-63	Methyl	Methyl	H	4-Fluorophenyl
II-64	Methyl	Methyl	H	2-Methylphenyl
II-65	Methyl	Methyl	H	3-Methylphenyl
II-66	Methyl	Methyl	H	4-Methylphenyl
II-67	Methyl	Methyl	Br	Methyl
II-68	Methyl	Methyl	Br	n-Propyl
II-69	Methyl	Methyl	Br	n-Butyl
II-70	Methyl	Methyl	Br	Benzyl
II-71	Methyl	Methyl	Br	2-Fluorobenzyl

30

Als Azolderivat enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen Epoxiconazol der Formel III. Die erfindungsgemäßen Mischungen können noch Pyraclostrobin der Formel IV enthalten.

35

Um die synergistische Wirkung zu entfalten, genügt bereits ein geringer Anteil an Benzamidoxim-Derivat der Formel I. Vorzugsweise werden Benzamidoxim-Derivat, Benzophenon und Epoxiconazol in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 20:1:1 bis 1:20:20, insbesondere 10:1:1 bis 1:10:10 eingesetzt.

40

Epoxiconazol der Formel III ist wegen des basischen Charakters der in ihm enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

45

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

- 5 Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoësäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit gerad-kettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen),
- 10 15 Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Amino-salizylsäure, 2-Phenoxybenzoësäure, 2-Acetoxybenzoësäure etc.

20

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zu-kommenden Wertigkeiten vorliegen.

Wird Pyroclortrobin IV mitverwendet, so werden Benzamidoxim-Deri-vat I, Benzophenon II, Epoxiconazol III und Pyraclostrobin IV in einem Gewichtsverhältnis von 20:1:1:1 bis 1:20:20:20, bevorzugt 10:1:1:1 bis 1:10:10:10 eingesetzt.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I bis III und ggf. IV ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinniere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

40

Die Mischungen aus den Verbindungen I mit II, III und ggf. IV bzw. die Verbindungen I und II, III und ggf. IV gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind

z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

10

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zukkerrohr, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln, *Helminthosporium*-Arten an Getreide, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Pseudocercosporella herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Plasmopara viticola* an Reben, *Pseudoperonospora*-Arten in Hopfen und Gurken, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst, *Mycosphaerella*-Arten in Bananen sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Bekämpfung von echten Mehltaupilzen in Getreide-, Reben- und Gemüsekulturen sowie in Zierpflanzen einsetzbar.

30

Die Verbindung I, II, III und ggf. IV können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

35

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,5 bis 3,0 kg/ha.

40

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha.

45

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II und III sowie ggf. IV liegen entsprechend bei 0,01 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 2,0 kg/ha.

5 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, er-  
10 folgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I, II, III und ggf. IV oder deren Mischungen aus den Verbindungen I, II und III sowie ggf. IV durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

15 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I, II, III und ggf. IV können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, ölichen oder sonstigen  
20 Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.  
25

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln  
30 und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B.  
35 Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-  
40 ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfatablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-,  
45 Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutynaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether-

## 10

und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der  
5 Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen-  
10 alkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycolether-acetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindung I, II, III und ggf. IV oder der Mischung aus den Verbindungen I, II, III und ggf. IV mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogen-  
20 granulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerde wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate,  
25 Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl,  
30 Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I, II oder III oder ggf. IV bzw. der Mischung aus den Verbindungen I, II und III. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 35 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I, II, III oder ggf. IV der  
40 Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I, II und III sowie ggf. IV bei getrennter Ausbringung, behandelt.

## 11

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet ist;
- 10 II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylool, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- 15 III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- 20 IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- 25 V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfatblauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- 30 VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- 35 VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- 40 VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- 45 IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzol-

## 12

sulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

5

## Anwendungsbeispiel

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen lässt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

10

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

15

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

20

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100 / \beta$$

$\alpha$  entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

$\beta$  entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

25

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

30

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

35

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b  
x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a  
y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

## 13

Anwendungsbeispiel 1: Wirksamkeit gegen Weizenmehltau verursacht durch *Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis forma specialis. tritici*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 10 % Wirkstoff in einer Mischung bestehend aus 85 % Cyclohexanon, und 5 % Emulgiermittel. 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (*Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis forma specialis. tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24° C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltau-entwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 2

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
Kontrolle (unbehandelt)	(90 % Befall)	0
Verbindung I mit $R_n = H$	0,25 0,06	56 33
Verbindung II = Metrafenone = mit $R^1 = OCH_3$ , $R^2 = CH_3$ , $R^3 = Br$ , $R^4 = CH_3$	1 0,25 0,06 0,015	72 56 44 33
Verbindung III = Epoxiconazole	1 0,25 0,06 0,015	56 44 33 0
Verbindung IV = Pyraclostrobin	1 0,25 0,06 0,015	33 0 0 0

Tabelle 3

	Aus EP 1 023 834 bekannte Zweier-Kombination	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4	83	80
10	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,06 + 0.25 ppm Mischung 1 : 4	78	69
	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	72	70
15	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,06 + 0,015 ppm Mischung 4 : 1	67	44

Tabelle 4

	Aus WO 02/062140 bekannte Zweier-Kombination	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
20	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	78	75
25	Verbindung I = mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone 0,06 + 0.015 ppm Mischung 4 : 1	67	56
30	Verbindung I = mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4	89	88
	Verbindung I = mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4	72	70

35 Tabelle 5

	Aus WO 02/056686 bekannte Zweier-Kombination	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
40	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4	78	70
45	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0.25 ppm Mischung 1 : 4	56	44

	Aus WO 02/056686 bekannte zweier-Kombination	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	78	56
10	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0,015 ppm Mischung 4 : 1	72	44

Tabelle 6

	Beanspruchte Dreier - Kombina- tionen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
15	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole bekannt aus EP 1 023 834) 0,25 + 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 1 : 4	100	93
20	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,06 + 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 1 : 4	97	85
25	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,25 + 0,25 + 0,06 ppm	97	88
30	Mischung 4 : 4 : 1		
35	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,06 + 0,06 + 0,015 ppm Mischung 4 : 4 : 1	94	78
40	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,25 + 0,06 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1 : 4	97	88
45	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,06 + 0,015 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1 : 4	87	78

	<b>Beanspruchte Dreier - Kombinationen</b>	<b>beobachteter Wirkungsgrad</b>	<b>Berechneter Wirkungsgrad*)</b>
5	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,25 + 1 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4 : 1	97	94
10	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,06 + 0,25 + 0,06 ppm Mischung 1 : 4 : 1	94	81
15	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 0,06 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1 : 4	94	78
20	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0,015 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1 : 4	78	67
25	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 1 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4 : 1	100	89
30	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0,25 + 0,06 ppm Mischung 1 : 4 : 1	83	72
35	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 1 : 4	99	90
40	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 1 : 4	83	70
45	Mischung 1 : 1 : 4		

	Beanspruchte Dreier - Kombinationen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I mit $R_n = H +$ Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 4 : 1	100	90
10	Verbindung I mit $R_n = H +$ Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0,06 + 0,015 ppm Mischung 4 : 4 : 1	94	81

15

Anwendungsbeispiel 2: Kurative Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost verursacht durch *Puccinia recondita*

20

Kurative Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost verursacht durch *Puccinia recondita*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte

25 "Kanzler" wurden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22° C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 10 % Wirkstoff in einer Mischung bestehend aus 85 % Cyclohexanon, und 5 % Emulgiermittel. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22° C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

40 Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach 45 der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 -

## 18

22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 7

	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
5	Kontrolle (unbehandelt)	(90 % Befall)	0
10	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H	0,25 0,06	0 0
15	Verbindung II = Metrafenone = mit R <sup>1</sup> = OCH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>3</sup> = Br, R <sup>4</sup> = CH <sub>3</sub>	1 0,25 0,06 0,015	0 0 0 0
20	Verbindung III = Epoxiconazole	1 0,25 0,06 0,015	94 89 67 0
25	Verbindung IV = Pyraclostrobin	1 0,25 0,06 0,015	78 33 33 22

Tabelle 8

	Aus EP 1 023 834 bekannte Zweier-Kombination	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
30	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4	97	94
35	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4	94	89
40	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	83	67
45	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,06 + 0,015 ppm Mischung 4 : 1	33	0

Tabelle 9

	Aus WO 02/062140 bekannte Zweier-Kombination	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I = mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	0	0
10	Verbindung I = mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone 0,06 + 0.015 ppm Mischung 4 : 1	0	0
15	Verbindung I = mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4	0	0
	Verbindung I = mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4	0	0

Tabelle 10

	Aus WO 02/056686 bekannte Zweier-Kombination	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
20	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4	89	78
25	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0.25 ppm Mischung 1 : 4	56	33
30	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	56	33
	Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0,015 ppm Mischung 4 : 1	44	22

Tabelle 11

	<b>Beanspruchte Dreier - Kombinationen</b>	<b>beobachteter Wirkungsgrad</b>	<b>Berechneter Wirkungsgrad*)</b>
5	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,25 + 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 1 : 4	100	97
10	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,06 + 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 1 : 4	100	94
15	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,25 + 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 4 : 1	94	83
20	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,06 + 0,06 + 0,015 ppm Mischung 4 : 4 : 1	56	33
25	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,25 + 0,06 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1 : 4	100	89
30	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,06 + 0,015 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1 : 4	83	67
35	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,25 + 1 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4 : 1	100	89
40	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung III = Epoxiconazole 0,06 + 0,25 + 0,06 ppm Mischung 1 : 4 : 1	78	67

	<b>Beanspruchte Dreier - Kombinationen</b>	<b>beobachteter Wirkungsgrad</b>	<b>Berechneter Wirkungsgrad*)</b>
5	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 0,06 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1 : 4	56	33
10	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0,015 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1 : 4	44	33
15	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 1 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4 : 1	67	33
20	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0,25 + 0,06 ppm Mischung 1 : 4 : 1	50	33
25	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 1 : 4	97	89
30	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 1 : 4	72	56
35	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 4 : 1	67	56
40	Verbindung I mit R <sub>n</sub> = H + Verbindung II = Metrafenone + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0,06 + 0,015 ppm Mischung 4 : 4 : 1	56	44
45	*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel		

tete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad (aus Synerg 188.XLS).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

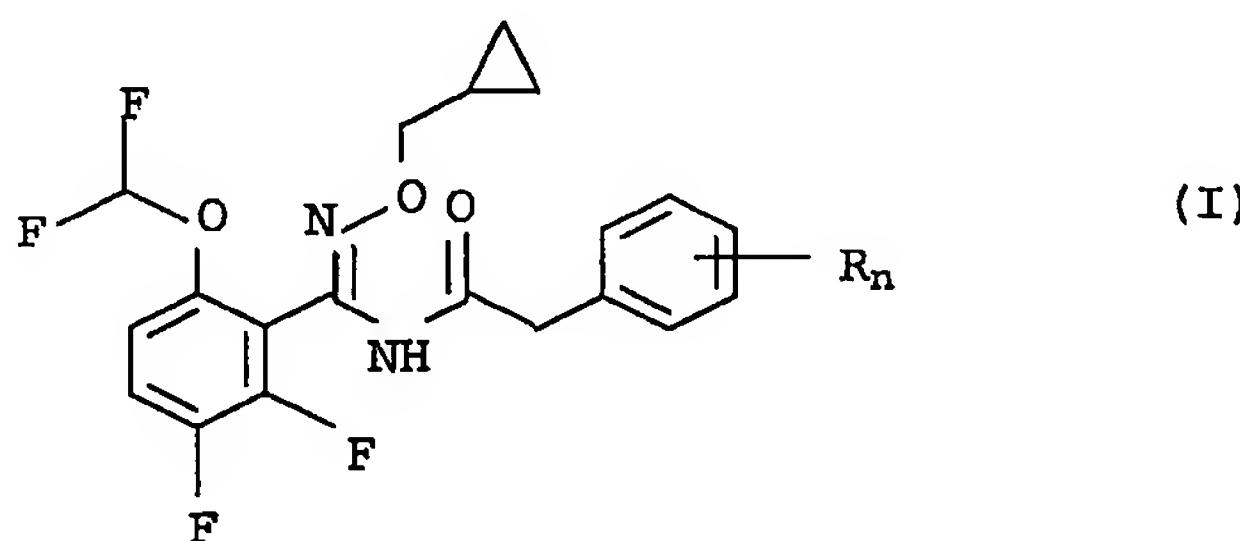
## Patentansprüche

1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

5

(1) ein Benzamidoxim-Derivat der Formel I

10



15

wobei der Substituent und der Index die folgenden Bedeutungen haben kann:

20

R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy

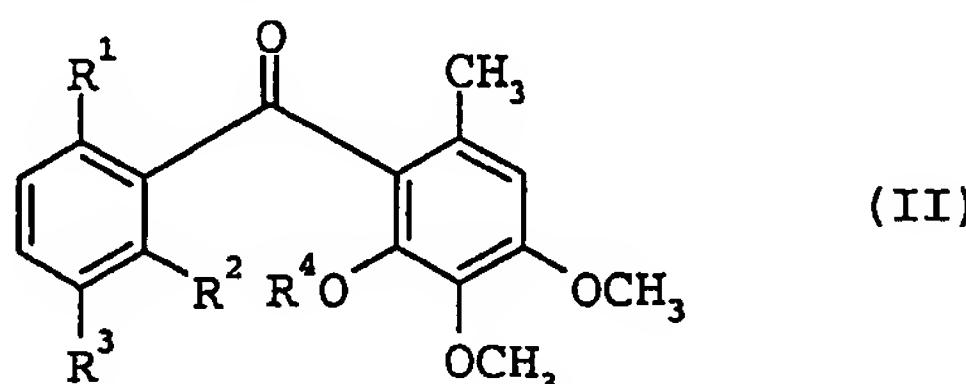
n 1, 2 oder 3,

25

und

(2) ein Benzophenone der Formel II,

30



in der

35

R<sup>1</sup> für Chlor, Methyl, Methoxy, Acetoxy, Pivaloyloxy oder Hydroxy;

40

R<sup>2</sup> für Chlor oder Methyl;

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Halogen oder Methyl; und

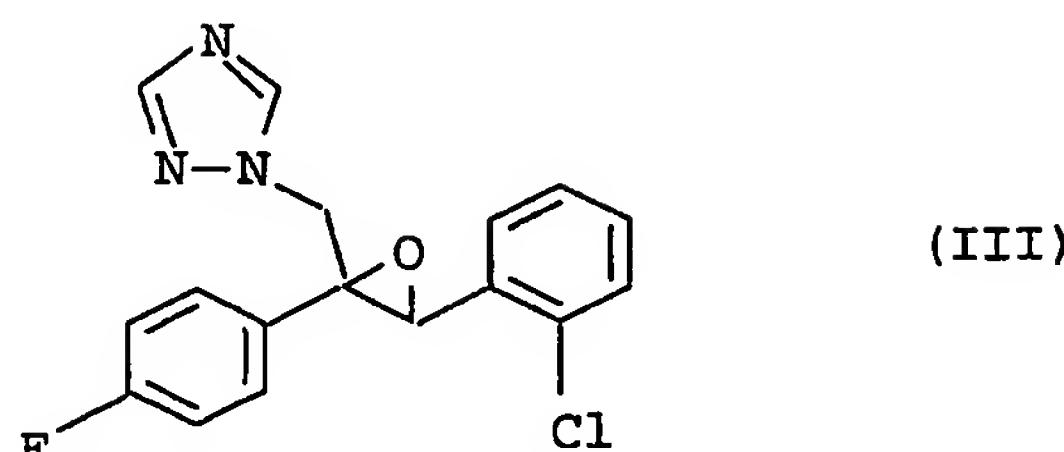
45

R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Benzyl stehen, wobei der Phenylteil des Benzylrestes einen Halogen oder Methylsubstituenten tragen kann, und

## 24

## (3) Epoxiconazol der Formel III

5



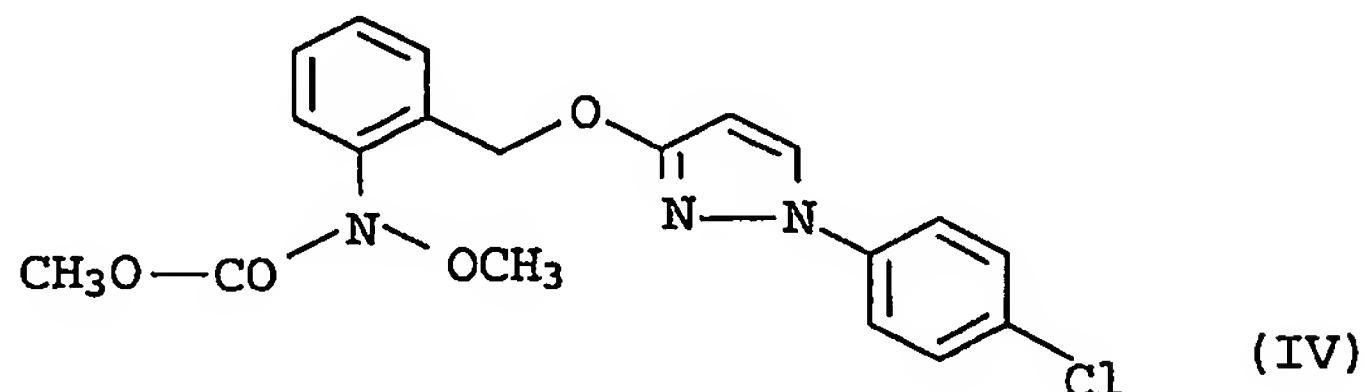
10

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, weiterhin enthaltend

15 (4) Pyraclostrobin der Formel IV

20



25 3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest R für Wasserstoff steht.

4. Fungizide Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei in der Formel II

30

R<sup>1</sup> für Methoxy, Acetoxy oder Hydroxy

R<sup>2</sup> für Methyl,

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Chlor oder Brom, und

R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.

35

5. Fungizide Mischungen nach Anspruch 4, wobei in der Formel II

R<sup>1</sup> für Methoxy

R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> für Methyl und

40 R<sup>3</sup> für Brom steht.

6. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des Benzamidoxim-Derivates der Formel I zu dem Benzophenon der Formel II und dem Epoxiconazol der Formel III 20 : 1 : 1 bis 1 : 20 : 20 beträgt.

45

25

7. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit der fungiziden Mischung gemäß Anspruch 1 behandelt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Formeln I, II und III gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aus bringt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die fungizide Mischung oder die Verbindungen der Formeln I, II und III in einer Menge von 0,01 bis 8 kg/ha aufwendet.
10. Fungizide Mittel, enthaltend die fungizide Mischung gemäß Anspruch 1 sowie einen festen oder flüssigen Träger.

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05949

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N37/52 A01N35/04 A01N43/653 A01N43/56 // (A01N37/52,  
35:04, 43:653, 43:56)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 023 834 A (AMERICAN CYANAMID CO) 2 August 2000 (2000-08-02) cited in the application page 31, line 32 - line 37; table XI claims 1,4 ---	1-10
P,A	WO 02 062140 A (SCHELBERGER KLAUS ; BASF AG (DE); EICKEN KARL (DE); LORENZ GISELA () 15 August 2002 (2002-08-15) page 8 -page 9; examples II-59,II-62-68; table 2 page 14 -page 16; tables A,B ---	1-10 -/--

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2003

Date of mailing of the international search report

21/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nopper-Jaunky, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05949

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	<p>WO 02 056686 A (LEYENDECKER JOACHIM ;SCHELBERGER KLAUS (DE); BASF AG (DE); LORENZ) 25 July 2002 (2002-07-25)</p> <p>page 7; examples II-6; table II</p> <p>page 13, line 30,37</p> <p>page 14, line 7 - line 26</p> <p>page 15, line 12 - line 31</p> <p>page 16, line 22 -page 17, line 18; table 2</p> <p>page 18, line 21 -page 19, line 26</p> <p>---</p>	1-10
A	<p>EP 1 077 028 A (NIPPON SODA CO)</p> <p>21 February 2001 (2001-02-21)</p> <p>claims 1,12; examples 26,28,29; table 1</p> <p>---</p>	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05949

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1023834	A	02-08-2000	US	6346535 B1		12-02-2002
			EP	1023834 A1		02-08-2000
			US	2002099062 A1		25-07-2002
			US	2002099063 A1		25-07-2002
WO 02062140	A	15-08-2002	WO	02062140 A1		15-08-2002
WO 02056686	A	25-07-2002	WO	02056686 A1		25-07-2002
EP 1077028	A	21-02-2001	EP	1077028 A1		21-02-2001
			EP	1319337 A1		18-06-2003
			EP	1319338 A1		18-06-2003
			EP	1319339 A1		18-06-2003
			EP	1319340 A1		18-06-2003
			EP	1319341 A1		18-06-2003
			EP	1319342 A1		18-06-2003
			WO	9956549 A1		11-11-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05949

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N37/52 A01N35/04 A01N43/653 A01N43/56 // (A01N37/52,  
35:04, 43:653, 43:56)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 023 834 A (AMERICAN CYANAMID CO) 2. August 2000 (2000-08-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 31, Zeile 32 – Zeile 37; Tabelle XI Ansprüche 1,4 ---	1-10
P,A	WO 02 062140 A (SCHELBERGER KLAUS ; BASF AG (DE); EICKEN KARL (DE); LORENZ GISELA ()) 15. August 2002 (2002-08-15) Seite 8 -Seite 9; Beispiele II-59, II-62-68; Tabelle 2 Seite 14 -Seite 16; Tabellen A,B ---	1-10 -/--

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

13. August 2003

21/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nopper-Jaunky, -A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05949

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 02 056686 A (LEYENDECKER JOACHIM ;SCHELBERGER KLAUS (DE); BASF AG (DE); LORENZ) 25. Juli 2002 (2002-07-25) Seite 7; Beispiele II-6; Tabelle II Seite 13, Zeile 30,37 Seite 14, Zeile 7 – Zeile 26 Seite 15, Zeile 12 – Zeile 31 Seite 16, Zeile 22 –Seite 17, Zeile 18; Tabelle 2 Seite 18, Zeile 21 –Seite 19, Zeile 26 ----	1-10
A	EP 1 077 028 A (NIPPON SODA CO) 21. Februar 2001 (2001-02-21) Ansprüche 1,12; Beispiele 26,28,29; Tabelle 1 ----	1-10

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05949

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1023834	A	02-08-2000	US	6346535 B1		12-02-2002
			EP	1023834 A1		02-08-2000
			US	2002099062 A1		25-07-2002
			US	2002099063 A1		25-07-2002
WO 02062140	A	15-08-2002	WO	02062140 A1		15-08-2002
WO 02056686	A	25-07-2002	WO	02056686 A1		25-07-2002
EP 1077028	A	21-02-2001	EP	1077028 A1		21-02-2001
			EP	1319337 A1		18-06-2003
			EP	1319338 A1		18-06-2003
			EP	1319339 A1		18-06-2003
			EP	1319340 A1		18-06-2003
			EP	1319341 A1		18-06-2003
			EP	1319342 A1		18-06-2003
			WO	9956549 A1		11-11-1999